

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-268197

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl. C08L 69/00
C08K 3/00
// C08G 64/06

(21)Application number : 06-058447

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1994

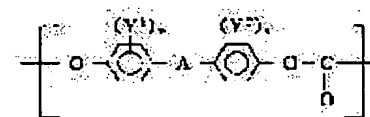
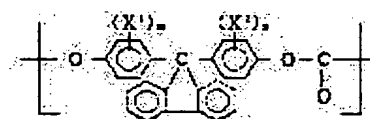
(72)Inventor : OKUMURA RYOZO
NAKAE MITSUGI

(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polycarbonate resin composition which comprises a specific PC copolymer and an inorganic filler and is suitably useful as a part for OA appliances, cars, electric and electronic appliances, optical instrument, and machine because it is excellent in tensile strength, heat resistance, shock resistance at a low temperature and flame retardancy.

CONSTITUTION: The composition comprises (A) 40-99wt.%, preferably 50-99wt.% of PC copolymer which is composed of (i) 2-15 mole % of the carbonate structural units of formula I (X1, X2 are H, a halogen, a 1-8C alkyl; m, n is 1-4) and (ii) 98-85 mole % of the carbonate structural units of formula II (Y1, Y2 are H, a halogen, a 1-8C alkyl; p, q are 1-4; A is a single bond or a 1-20C alkylene, -O-) where the copolymer has 15,000 to 40,000 viscosity-average molecular weight and (B) 60-1wt.%, preferably 50-10wt.% of an inorganic filler containing glass, carbon fibers and talc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 6 8 1 9 7

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 10 月 17 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 69/00	KKH			
C08K 3/00				
// C08G 64/06	NPT			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 5 8 4 4 7

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 3 月 2 9 日

(71) 出願人 0 0 0 1 8 3 6 5 7

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 奥村 量三

千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 出光石油
化学株式会社内

(72) 発明者 中江 貢

千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 出光石油
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

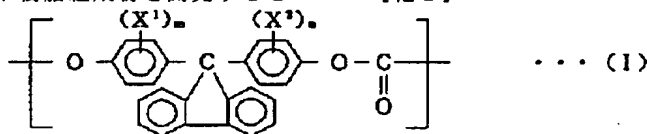
(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 引張強さ、耐熱性、低温時の耐衝撃性及び難燃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を開発すること。

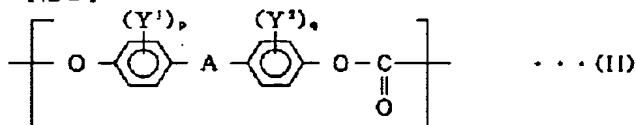
【構成】 (A) 主鎖が、一般式 (I)

【化 1】



で表されるカーボネート構造単位 I 及び一般式 (II)

【化 2】

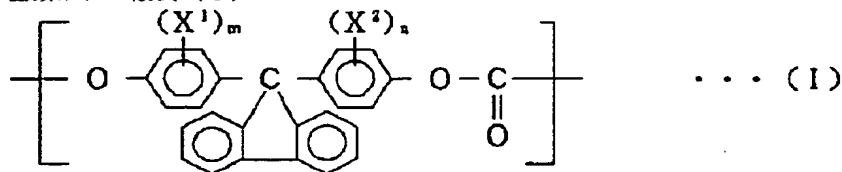


〔式中の各記号は、明細書に定義した通りである。〕で表されるカーボネート構造単位 II からなり、カーボネート構造単位 I の割合及び粘度平均分子量が特定されたポリカーボネート共重合体及び (B) 無機充填剤からなるポリカーボネート樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 主鎖が、一般式 (I)

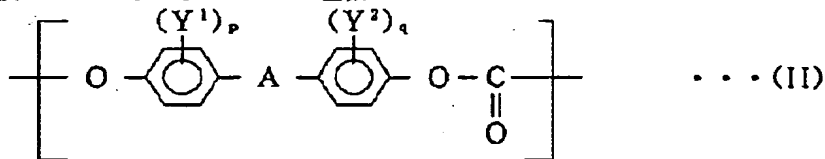
【化1】



〔式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～8 のアルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても、異なるものであってもよい。 m 及び n は、それぞれ 1～4 の整数

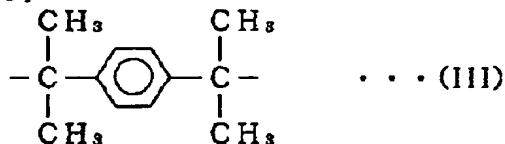
である。〕で表されるカーボネート構造単位 I 及び一般式 (II)

【化2】



〔式中、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～8 のアルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても、異なるものであってもよい。 p 及び q は、それぞれ 1～4 の整数である。 A は単結合、炭素数 1～20 のアルキレン基又はアルキリデン基、炭素数 5～20 のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、炭素数 6～20 のアリール基又はアリールアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ 結合もしくは一般式 (I)

【化3】



で表される結合を示す。〕で表されるカーボネート構造単位 II からなるポリカーボネート共重合体及び (B) 無機充填剤からなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 ポリカーボネート共重合体が、カーボネート構造単位 I を 2～15 モル% 及びカーボネート構造単位 II を 98～85 モル% 含有するとともに、その粘度平均分子量が 15,000～40,000 であることを特徴とする請求項 1 記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 請求項 1 又は 2 記載のポリカーボネート共重合体 40～99 重量% 及び無機充填剤 60～1 重量% からなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 (A') カーボネート構造単位 I を 15～100 モル% 及びカーボネート構造単位 II を 85～0 モル% 含有するとともに、その粘度平均分子量が 15,000

0～40,000 であるポリカーボネート共重合体に、カーボネート構造単位 II からなるとともに、その粘度平均分子量が 15,000～40,000 であるポリカーボネート単独重合体を配合してなるカーボネート構造単位 I を 2～15 モル% 含有する配合物及び (B) 無機充填剤からなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 (A') 請求項 4 記載の配合物 40～99 重量% 及び (B) 無機充填剤 60～1 重量% からなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【産業上の利用分野】 本発明はポリカーボネート樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、耐熱性、耐衝撃性及び剛性に優れ、OA 機器部品、自動車部品、電気・電子部品、光学部品、機械部品などに好適に用いられるポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

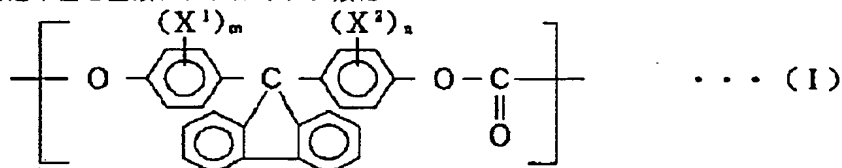
【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、機械的強度（特に、耐衝撃特性）、電気的特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、単独であるいは他の熱可塑性樹脂、ガラス繊維、炭素繊維などを配合した樹脂組成物として、OA 機器部品、自動車部品、電気・電子部品、光学部品、機械部品などに広く利用されている。しかるに、近時、その耐熱性をさらに上げることが要求されている。これに対して、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（以下、BPF と略することがある。）を含むポリカーボネート共重合体が、優れた耐熱性を有することが知られている（米国特許第 3546165 号明細書）。しかしながら、OA 機器等の高剛性を要する分野においては、上記の 9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンを含むポリカーボネート

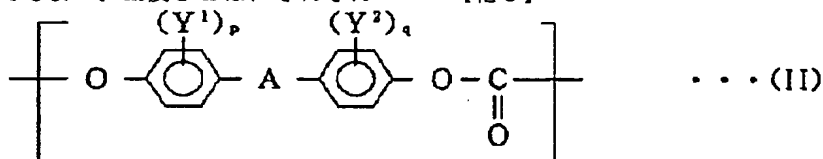
は、剛性が不充分であるという問題があり、その改良が要望されている。

【 0 0 0 3 】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記の点に鑑み、従来の上記問題を解決し、耐熱性、耐衝撃性及び剛性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を得るべく鋭意研究を重ねた。その結果、ビスフェノールからのカーボネート構造単位を主鎖に、フルオレン類に



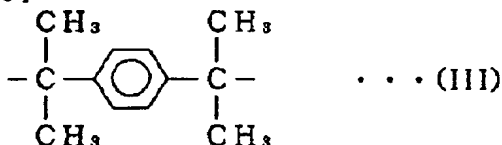
【 0 0 0 5 】〔式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても、異なるものであってもよい。 m 及び n は、それぞれ



【 0 0 0 7 】〔式中、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示し、それぞれ同じであっても、異なるものであってもよい。 p 及び q は、それぞれ 1 ～ 4 の整数である。 A は単結合、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基又はアルキリデン基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレン基又はシクロアルキリデン基、炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基又はアリーラルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 結合もしくは一般式 (III)

【 0 0 0 8 】

【化 6】



【 0 0 0 9 】で表される結合を示す。〕で表されるポリカーボネート構造単位 II からなるポリカーボネート共重合体及び (B) 無機充填剤からなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。

【 0 0 1 0 】まず、本発明の樹脂組成物を構成する

(A) 成分のポリカーボネート共重合体 (以下、PC 共重合体と略することがある。) は、主鎖が、一般式 (I) で表されるカーボネート構造単位 I 及び一般式 (II) で表されるカーボネート構造単位 II からなるポリカーボネー

由来するカーボネート構造単位を導入したポリカーボネート共重合体及び無機充填剤からなる樹脂組成物が、目的とする特性を有することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A) 主鎖が、一般式 (I)

【 0 0 0 4 】

【化 4】

1 ～ 4 の整数である。〕で表されるカーボネート構造単位 I 及び一般式 (II)

【 0 0 0 6 】

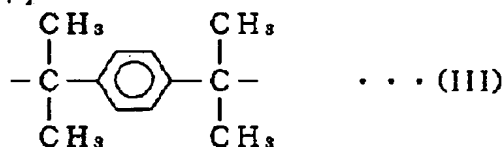
【化 5】

ト共重合体である。ここで、一般式 (I) で表されるカーボネート構造単位 I において、 X^1 及び X^2 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子)、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基など) 又は炭素数 6 ～ 20、好ましくは 6 ～ 15 のアリール基 (例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基など) を示し、それぞれ同じであっても、異なるものであってもよい。 m 及び n は、それぞれ 1 ～ 4 の整数である。

【 0 0 1 1 】また、一般式 (II) で表されるカーボネート構造単位 II において、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子)、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基など) 又は炭素数 6 ～ 20、好ましくは 6 ～ 15 のアリール基 (例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基など) を示し、それぞれ同じであっても、異なるものであってもよい。 p 及び q は、それぞれ 1 ～ 4 の整数である。そして、 A は単結合、炭素数 1 ～ 20、好ましくは 1 ～ 15 のアルキレン基又は炭素数 2 ～ 15 のアルキリデン基 (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブ

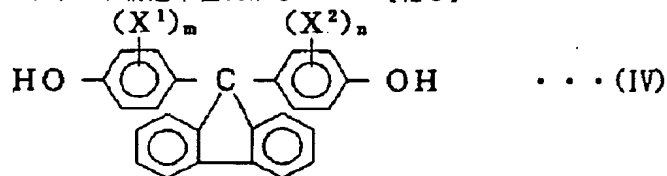
[0 0 1 2]

【化 7】

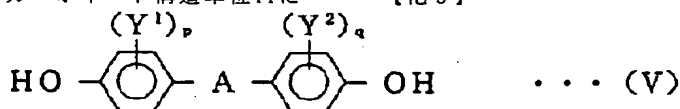


【００１４】前記ＰＣ共重合体としては、様々なものがあるが、一般には、前記カーボネート構造単位Ⅰの割合が２～１５モル％、好ましくは５～１５モル％であり、カーボネート構造単位Ⅱの割合が９８～８５モル％、好ましくは９５～８５モル％であり、さらにその粘度平均分子量が、１５，０００～４０，０００、好ましくは１５，０００～３０，０００である。ここで、ＰＣ共重合体に対して、カーボネート構造単位Ⅰの割合が２モル％未満では、耐熱性が低下する傾向を示す。また、１５モル％を超えると、耐衝撃性が低下する場合がある。そして、粘度平均分子量が１５，０００未満では、耐衝撃性などの機械的強度が低下するおそれがある。また、４０，０００を超えると、流動性が低下し、射出成形が困難になるおそれがある。上記の好適な範囲では、耐熱性及び耐衝撃性に十分な効果が得られる。

【００１５】また、本発明の樹脂組成物においては、上述のＰＣ共重合体に代わり、カーボネート構造単位Ⅰが１５～１００モル％及びカーボネート構造単位Ⅱが８



【0018】〔式中、 X^1 、 X^2 、 m 及び n は、前記と同じである。〕で表されるビスフェノール(i)を用い、又PCオリゴマーIIは、カーボネート構造単位IIに



5～0モル%であって、その粘度平均分子量が15,000～40,000であるPC共重合体に、カーボネート構造単位IIからなるとともに、その粘度平均分子量が15,000～40,000であるポリカーボネート単独重合体(PC)を配合してカーボネート構造単位Iの割合を2～15モル%とした配合物を用いることもできる。つまり、カーボネート構造単位Iの含有量の多いPC共重合体を、カーボネート構造単位IIからなるポリカーボネート単独重合体で希釈したものを使用することもできる。

なお、本発明の樹脂組成物を調製するにあたっては、上記の配合物に無機充填剤を加える手順のみならず、(i) 上述したカーボネート構造単位 I の含有量の多い PC 共重合体に、まず無機充填剤を加え、しかる後に上記ポリカーボネート単独重合体 (PC) を加える手順、(ii) ポリカーボネート単独重合体 (PC) に、まず無機充填剤を加え、しかる後にカーボネート構造単位 I の含有量の多い PC 共重合体を加える手順、あるいは (iii) これらの各樹脂を同時に加える手順によってもよい。なお、PC としては、例えば、ホスゲン又はホスゲン誘導体を使用する界面重縮合法及びエステル交換法 (溶融法) などのポリカーボネートの製造において慣用されている方法で製造されるポリカーボネートを用いることができる。勿論、市販のポリカーボネートを用いることもできる。

【0016】本発明において、前記PC共重合体は、種々の手法によって製造されるが、例えば、カーボネート構造単位Iを2以上、好ましくは2～50有するポリカーボネートオリゴマーI（以下、PCオリゴマーIと略す。）とカーボネート構造単位IIに対応するビスフェノール又はカーボネート構造単位IIを2以上、好ましくは2～50有するポリカーボネートオリゴマーII（以下、PCオリゴマーIIと略す。）とカーボネート構造単位Iに対応するビスフェノール、あるいは両オリゴマーの混合物を界面重縮合法により共重合させることによって効率よく得ることができる。上記PCオリゴマーIは、カーボネート構造単位Iに対応する一般式(IV)

【 0 0 1 7 】

【化 8】

対応する一般式 (V)

【0019】

【化 9】

【0020】〔式中、 Y^1 、 Y^2 、 A 、 p 及び q は、前記と同じである。〕で表されるビスフェノール(ii)を用い、ポリカーボネートの製造に慣用されている方法、すなわち塩化メチレンなどの有機溶剤中で公知の酸受容体、一価フェノール（末端停止剤）の存在下、ホスゲン又はホスゲン誘導体のようなカーボネート前駆体との反応による界面重縮合法（溶剤法）、あるいは炭酸ジエステル（例えば、ジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体）とのエステル交換反応によるエステル交換法（溶融法）などによって製造することができる。これらのの中では、界面重縮合法が好ましい。

【0021】ここで、カーボネート構造単位Iに対応するビスフェノール(i)としては、様々なものがある。具体的には、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン；9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレン又はその誘導体などが挙げられる。これらのビスフェノール(i)の中では、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが好ましく用いられる。これらのビスフェノールは、単独で用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】また、カーボネート構造単位IIに対応するビスフェノール(ii)としては、様々なものがある。例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン；ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン；ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)メタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン；1-フェニル-1, 1-ビス(2-フルオロ-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（通称ビスフェノールA：BPA）；2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)プロパン；2, 2-ビス

(3-ブromo-4-ヒドロキシ-5-クロロフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン；1, 1-ビス(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン；1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン；1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)イソブタン；1, 1-ビス(2-*t*-アミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン；2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン；2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)ブタン；4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン；1, 1-ビス(2-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ヘプタンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン；1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン；1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン；1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル；ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテルなどのビス(ヒドロキシアリール)エーテル類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド；ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのビス(ヒドロキシアリール)スルフィド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド；ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド；ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのビス(ヒドロキシアリール)スルホキシド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビス(ヒドロキシアリール)スルホン類、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル；4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジシクロヘキシルビフェニル；3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類などが挙げられる。これらのの中では、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましく用いられる。そして、これらのビスフェノール(ii)は、それぞれ単独、あるいは2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0023】また、炭酸ジエステルとしては、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアルキル化合物あるいは炭酸アル

キルアリアル化合物などを用いることができる。ここで、炭酸ジアリアル化合物としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート、ビスフェノールAビスフェニルカーボネート等が挙げられる。また、炭酸ジアルキル化合物としては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ビスフェノールAビスメチルカーボネート等が挙げられる。そして、炭酸アルキルアリアル化合物としては、例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネート、ビスフェノールAメチルフェニルカーボネート等が挙げられる。

【0024】PCオリゴマーI又はPCオリゴマーIIを好ましい製造方法である溶剤法すなわち界面重縮合法によって製造する場合、前記ビスフェノール(i)又はビスフェノール(ii)とホスゲンとを反応させて、反応系内のホスゲンを実質的にすべて反応させることによって得ることができる。ここで得られるPCオリゴマーIは、上記重縮合反応において、ビスフェノール(i)とホスゲンとの反応によって構成される一般式(I)で表されるカーボネート構造単位Iを有する。また、PCオリゴマーIIは、ビスフェノール(ii)とホスゲンとの反応によって構成される一般式(II)で表されるカーボネート構造単位IIを有する。このようなPCオリゴマーI又はPCオリゴマーIIを合成するには、先ず、アルカリ金属水酸化物の水溶液に該ビスフェノール(i)又はビスフェノール(ii)を溶解させ、ビスフェノールのアルカリ水溶液を調製する。次いで、このアルカリ水溶液と不活性有機溶剤との混合液にホスゲン又はホスゲン誘導体を導入して、ビスフェノール(i)又はビスフェノール(ii)のPCオリゴマーI又はPCオリゴマーIIを合成する。この際、該アルカリ水溶液のアルカリ濃度は1~15重量%の範囲が好ましく、また有機相と水相との容積比は5:1~1:7、好ましくは2:1~1:4の範囲にあるのが望ましい。反応温度は水浴冷却し、通常0~50℃、好ましくは5~40℃の範囲で選ばれ、反応時間は15分ないし4時間、好ましくは30分ないし2時間程度である。このようにして得られたPCオリゴマーの重合度は、通常50以下、好ましくは2~20程度である。

【0025】本発明の樹脂組成物におけるPC共重合体は、種々の手法によって製造されるが、例えば、前記のようにして予め製造されたPCオリゴマーIIを含む有機相に、所望により塩化メチレン等の水と混和しない不活性有機溶剤を加え、これとビスフェノール(i)を所定の割合で含むアルカリ水溶液とを接触させて、通常0~50℃、好ましくは5~40℃の範囲の温度において、10分ないし6時間程度界面重縮合させることによって製造することができる。この際、該アルカリ水溶液のアル

カリ濃度は1~15重量%が好ましく、また有機相と水相との容積比は7:1~1:2、好ましくは4:1~1:1の範囲にあるのが望ましい。そして、ビスフェノール類と該オリゴマーとの割合は、ビスフェノール/オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常0.4~0.55、好ましくは0.45~0.5になるように選ばれる。また、アルカリ金属水酸化物とオリゴマーとの割合は、アルカリ金属水酸化物/オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常1.0~2.0、好ましくは1.2~1.7になるように選ばれる。さらに、この反応において、所望に応じ末端停止剤や触媒を用いることができる。末端停止剤の使用量は、末端停止剤/オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常0.02~0.20、好ましくは0.04~0.17になるように選ばれる。また、触媒の使用量は、触媒/オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常 1.0×10^{-1} ~ 10.0×10^{-1} 、好ましくは 1.0×10^{-1} ~ 5.0×10^{-1} になるように選ばれる。

【0026】ここで、有機溶媒としては、各種のものがある。例えば、ジクロロメタン(塩化メチレン);クロロホルム;1,1-ジクロロエタン;1,2-ジクロロエタン;1,1,1-トリクロロエタン;1,1,2-トリクロロエタン;1,1,2,2-テトラクロロエタン;ペンタクロロエタン、クロロベンゼンなどの塩素化炭化水素や、アセトフェノンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では、特に塩化メチレンが好適である。また、アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。これらの中では、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムが好適である。そして、触媒としては、各種のものを用いることができる。具体的には、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩あるいは三級アミンなどで、例えば、四級アンモニウム塩としては、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。また、四級ホスホニウム塩としては、例えば、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどが、そして、三級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンなどが挙げられる。これらの中では、トリエチルアミンが好適である。

【0027】さらに、末端停止剤としては、各種のものを用いることができる。通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものであり、一価フェノールが用いられ

る。例えば、フェノール、p-クレゾール、p-t-ブチルフェノール、p-t-アミルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-プロモフェノール、トリプロモフェノール、ノニルフェノールなどが挙げられる。

【0028】PC共重合体の製造においては、前記一般式(IV)で表されるビスフェノール(i)及び前記一般式(V)で表されるビスフェノール(ii)に、三個以上の官能基を有する化合物(分岐剤)を含めて用いることができる。ここで、三個以上の官能基を有する化合物としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ基、ホルミル基、酸ハライド基、ハロホーメート基などの官能基を一化合物中に、三個以上有するものである。例えば、フロログルシン、メリト酸、トリメリト酸、トリメリト酸クロリド、無水トリメリト酸、没食子酸、没食子酸n-プロピル、プロトカテク酸、ピロメリト酸、ピロメリト酸第二無水物、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、レゾルシンアルデヒド、トリメチルクロリド、トリメチルトリ4-クロロホルミルフタル酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸；4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)-ヘプテン-2；4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン-2；1, 3, 5-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン；1, 1, 1-トリ(4'-ヒドロキシフェニル)-エタン；2, 2-ビス-[4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]-プロパン；2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール；2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール；ビス-(2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-5-メチルフェニル)メタン；テトラ-(4-ヒドロキシフェニル)メタン；トリ-(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン；トリス(4'-ヒドロキシアリール)-アミル-s-トリアジン； α , α' , α'' -トリ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン；1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン；1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-3-[α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等が挙げられる。これらの中では、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-エタンが好ましい。

【0029】このようにして生成したポリマーは、通常の方法に従って回収操作を行うことにより、本発明の樹脂組成物に用いるPC共重合体を得ることができる。この他、ビスフェノール(i)、ビスフェノール(ii)及び炭酸ジエステルからエステル交換法により製造することもできる。

【0030】一方、本発明の樹脂組成物を構成する(B)成分の無機充填剤としては、様々なものを用いることができる。具体的には、ガラス、炭素繊維、その他の無機質の各種充填剤が用いられる。先ず、ガラス材としては、例えば、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスパウダー等を用いることができる。ここで、用いられるガラス繊維としては、含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラスのいずれであってもよい。その繊維長は0.1~8mm、好ましくは0.3~6mmであって、また、繊維径は0.1~30 μ m、好ましくは0.5~25 μ mである。そして、このガラス繊維の形態は、特に制限はなく、例えば、ロービング、ミルドファイバー、チョップドストランド等各種のものが挙げられる。これらのガラス繊維は単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのガラス材には、樹脂との親和性を高めるために、アミノシラン系、エポキシシラン系、ビニルシラン系、メタクリルシラン系等のシラン系カップリング剤、クロム錯化合物あるいはホウ素化合物等で表面処理されたものであってもよい。このようなガラス材としては、例えば、市販のものとして旭ファイバーグラス(株)製のMA-409C(平均繊維径13 μ m)あるいはTA-409C(平均繊維径23 μ m)等を好適に用いることができる。

【0031】次に、用いられる炭素繊維としては、一般にセルロース繊維、アクリル繊維、リグニン、石油あるいは石炭系ピッチ等を原料として、焼成することによって製造されるものであって、耐炎質、炭素質あるいは黒鉛質などの種々のタイプのものがある。炭素繊維の繊維長は、通常0.01~10mm、好ましくは0.02~8mmの範囲にあり、また、繊維径は1~15 μ m、好ましくは5~13 μ mである。そして、この炭素繊維の形態は、特に制限はなく、例えば、ロービング、ミルドファイバー、チョップドストランド、ストランド等各種のものが挙げられる。これらの炭素繊維は単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの炭素繊維の表面は、樹脂との親和性を高めるために、エポキシ樹脂やウレタン樹脂などで表面処理が施されたものであってもよい。このような炭素繊維としては、例えば、市販のものとして東邦レーヨン(株)製のベスファイト(平均繊維径7 μ m)等を好適に用いることができる。

【0032】その他、無機質の各種充填剤としては、例えば、アルミニウム繊維、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、珪酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、鉄粉、鉛粉、アルミニウム粉などを用いることもできる。

【0033】本発明の樹脂組成物は、前記の成分(A)及び成分(B)からなるものであり、それら各成分の配合割合は、状況により異なり、各種各様であるが、一般には(A)成分であるPC共重合体40~99重量%、好ましくは50~90重量%及び(B)成分である無機充填剤60~1重量%、好ましくは50~10重量%からなるものである。ここで、(B)成分の無機充填剤が1重量%未満では、剛性の向上効果が小さくなりやすい。また、60重量%を超えると、流動性が低下し、樹脂の混練及び成形が困難になるおそれがある。そして、上記の好適な範囲では、耐熱性、耐衝撃性及び剛性に充分な効果が得られる。

【0034】なお、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて、(C)成分として、他の合成樹脂、エラストマー、各種の添加剤等を配合することができる。先ず、合成樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン(AS)樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリアミド等が挙げられる。また、エラストマーとしては、例えば、イソプレン-イソプロピレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリル系エラストマー等が挙げられる。

【0035】さらに、各種の添加剤としては、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系、リン酸エステル系等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、脂肪族カルボン酸エステルやパラフィン、シリコーンオイル、ポリエチレンワックス等の内部滑剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。

【0036】本発明の樹脂組成物は、前記の成分(A)及び成分(B)と、必要に応じて成分(C)を配合し、混練することによって得ることができる。そして、該配合及び混練には、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリー押出機、2軸スクリー押出機、コニーダ、多軸スクリー押出機等を用いて行うことができる。なお、混練に際しての加熱温度は、通常250~350℃の範囲で選ばれる。かくして得られたポリカーボネート樹脂組成物は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形等を適用することができ、各種成形品を製造するのに供することができる。

【0037】

【実施例】更に、本発明を合成例、実施例及び比較例により、詳しく説明する。合成例1

〔PCオリゴマーの合成〕400リットルの5重量%水酸化ナトリウム水溶液に、ビスフェノールAを60kg

溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル/時間の流量で、また、塩化メチレンを69リットル/時間の流量で、内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して10.7kg/時間の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を25℃に保った。また、排出液のpHは10~11を示すように調整した。このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離除去し、塩化メチレン相220リットルを採取して、PCオリゴマー(濃度317g/リットル)とした。ここで得られたPCオリゴマーの重合度は3~4であった。

【0038】製造例1

〔PC共重合体A₁の製造〕

①A液の調製

PCオリゴマーを7リットル、塩化メチレン7.5リットル及びp-ターシャリーブチルフェノール(PTBP)64.4g(0.43モル)を加えてA液を調製した。

②B液の調製

9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン535g(1.53モル)及びビスフェノールA162g(0.71モル)をKOH水溶液(448gのKOHを水9.0リットルに溶解した。)に溶解してB液を調製した。A液にトリエチルアミン3ミリリットルを加え、攪拌しながらB液を素早く添加し、60分間攪拌した。60分攪拌後、塩化メチレン4リットルを加え、希釈したのち遠心分離し、塩化メチレン相を0.03NのKOH水溶液、0.1Nの塩酸及び水の順で洗浄し、ポリマー溶液を得た。メタノールを激しく攪拌した中に、ポリマー溶液を徐々に加え、沈澱を取り出した。続いて、120℃、12時間N₂気流下で乾燥させ、さらに、120℃で48時間真空乾燥し、フレーク状のPC共重合体A₁を得た。得られたPC共重合体A₁の粘度平均分子量は18,000であり、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(BPFL)の含有量は13モル%であった。

【0039】製造例2

〔PC共重合体A₂の製造〕

①C液の調製

9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン782g(2.24モル)をKOH水溶液(448gのKOHを水9.0リットルに溶解した。)に溶解してC液を調製した。製造例1において、p-ターシャリーブチルフェノールの量を58.0g(0.39モル)とし、B液の代わりにC液を用いた以外は、製造例1と同様に実施して、PC共重合体A₂を得た。得られたPC共重合体A₂の粘度平均分子量は19,800であり、9,9-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(BPFL)の含有量は19モル%であった。なお、粘度平均分子量及びBPFL含有量の測定方法は、次に従った。

1) 粘度平均分子量(Mv)

ウペローデ粘度管を用い、塩化メチレン中20℃で極限粘度 $[\eta]$ を測定し、次の関係式により分子量を求めた。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \cdot M_v^{0.71}$$

2) BPFL含有量

高分解能核磁気共鳴装置(NMR)を用い、測定した。

【0040】実施例1~9及び比較例1~3

製造例1及び2で得られたPC共重合体A₁及びA₂、市販のポリカーボネート〔出光石油化学(株)製、タフロン A2200, Mv=21,500〕及び無機充填剤B₁~B₃を用い、第1表に示す配合割合でドライブレンドし、300℃で混練してペレットを作製した。なお、無機充填剤は、押出機の原料樹脂のホッパー供給位置よりも下流から供給した。そして、実施例1及び5については、ペレットを作製するにあたって、酸化防止剤として、イルガフォス168〔チバガイギー社製〕を800ppm添加し混練した。また、実施例4については、ペレットを作製するにあたって、酸化防止剤として、イルガフォス168〔チバガイギー社製〕を800ppmと紫外線吸収剤として、ケミソープ79〔ケミプロ化成(株)製〕を3,000ppm添加し混練した。なお、無機充填剤は、次の通りである。

B₁ : ガラス繊維〔旭ファイバーグラス(株)製, MA-409C〕

B₂ : ガラスビーズ〔東芝パロティニー(株)製, EG

B-731A〕

B₃ : 炭素繊維〔東邦レーヨン(株)製, HTA-C6-SRS〕

B₄ : タルク(平均粒径0.9μm)

B₅ : 炭酸カルシウム〔白石工業(株)製, Vigot-10〕

【0041】得られたペレットは、各々120℃で12時間乾燥した後、射出成形を行って試験片を作製した。

得られた試験片については、品質評価として、引張強さ、耐衝撃性(低温アイゾット衝撃強度)、耐熱性(熱歪み温度)及び難燃性を測定した。その測定結果を第2表に示す。なお、引張強さ、アイゾット衝撃強度、熱歪み温度及び難燃性の測定方法は、次に従った。

1) 引張強さ

JIS K 7113に準じて測定した。

2) 耐衝撃性(低温衝撃強度)

Izod衝撃強度試験(JIS K 7110に準拠)
(厚さ1/8インチ, ノッチ付)

測定温度: -30℃

3) 耐熱性(HDT)

高荷重熱変形温度(JIS K 7207 荷重撓み温度試験法A法に準拠)

4) 難燃性

難燃性UL-94 1/16インチ(厚さ)

アンダーライターズラボラトリー、サブジェクト94に従って垂直燃焼性試験を行った。

【0042】

【表1】

第 1 表

	PC共重合体		PC	無機充填剤	
	種 類	配合量 (wt%)	配合量 (wt%)	種 類	配合量 (wt%)
実施例 1	A ₁	70	0	B ₁	30
実施例 2	A ₁	80	0	B ₁	10
実施例 3	A ₁	50	0	B ₁	50
実施例 4	A ₂	49	21	B ₁	30
実施例 5	A ₁	70	0	B ₂	30
実施例 6	A ₁	70	0	B ₃	30
実施例 7	A ₁	70	0	B ₄	30
実施例 8	A ₁	70	0	B ₅	30
実施例 9	A ₂	49	21	B ₅	30
比較例 1	—	0	70	B ₁	30
比較例 2	A ₂	70	0	B ₁	30
比較例 3	A ₁	100	0	—	0

【 0 0 4 3 】

【 表 2 】

第 2 表

	引張強さ (MPa)	I z o d 耐衝撃強度 (kJ/m ²)	耐熱性 (H D T) (℃)	難燃性
実施例 1	1 2 1	1 3	1 6 5	V - 0
実施例 2	8 5	1 0	1 6 1	-
実施例 3	1 3 5	1 2	1 6 9	-
実施例 4	1 1 9	1 4	1 6 4	V - 0
実施例 5	1 1 6	1 3	1 6 9	V - 0
実施例 6	1 2 3	1 6	1 6 5	V - 0
実施例 7	1 2 0	1 4	1 6 4	V - 0
実施例 8	1 2 1	1 4	1 5 3	V - 0
実施例 9	1 2 1	1 4	1 6 4	V - 0
比較例 1	1 1 8	1 3	1 4 6	V - 2
比較例 2	1 2 4	6	1 7 5	V - 0
比較例 3	7 0	4 6	1 5 0	V - 2

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】以上、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、引張強さ、耐熱性、低温時の耐衝撃性及び難燃性に優れる。したがって、本発明のポリカーボネート樹

脂組成物は、OA機器部品、自動車部品、電機・電子部品、光学部品、機械部品などに好適に用いることができる。